ПРОЦЕССЫ И МАШИНЫ АГРОИНЖЕНЕРНЫХ СИСТЕМ
PROCESSES AND MACHINES OF AGRO - ENGINEERING SYSTEMS



УДК 620.179.17-715.6 DOI 10.12737/18278

Метрологические аспекты параметров акустической эмиссии при мониторинге разложения пероксида водорода*

В. Л. Гапонов[1], Д. М. Кузнецов[2], М. С. Захарова[3]**
[1, 2, 3]Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

Metrological aspects of acoustic emission conditions under hydrogen peroxide decomposition monitoring***

V. L. Gaponov[1], D. M. Kuznetsov[2], M. S. Zakharova[3]**
[1, 2, 3]Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

Целью настоящей работы являлось изучение метрологических аспектов метода акустической эмиссии (АЭ) применительно к мониторингу скорости разложения пероксида водорода. Проведен выбор измеряемого параметра АЭ, определяющего метрологические свойства метода в целом. Установлено, что процесс разложения пероксида водорода вызывает волны напряжения в локальном объеме жидкости. Это приводит к образованию акустических сигналов, позволяющих надежно контролировать процесс методом АЭ. Проанализирована метрологическая оценка метода, реализуемая в два этапа. Определена важность первого этапа, позволяющего проводить качественные относительные АЭ-исследования. Выполненные эксперименты подтвердили факт высокой чувствительности предложенного способа. Таким образом, можно проводить эффективные относительные исследования сравниваемых процессов по параметрам АЭ. Акустико-эмиссионные данные показывают, что инструментальные и методические погрешности метода АЭ в целом могут быть существенными при несоблюдении идентичных условий, и этот факт может быть ориентиром для дальнейших исследований.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, химические реакции в жидкости, пероксид водорода, метрологическая оценка, суммарный счет акустических сигналов, систематические и случайные погрешности.

The work objective is to study the metrological aspects of the acoustic emission (AE) method as applied to the monitoring of the hydrogen peroxide decay rate. The AE changing parameter that determines the method metrological properties as a whole is selected. It is established that the process of the hydrogen peroxide decomposition causes stress waves in the local liquid volume. This leads to the formation of the acoustic signals that allow firmly control this process through the AE method. The metrological evaluation of the method implemented in two stages is analyzed. The significance of the first stage allowing for the quality relative AE-research is identified. The experiments performed have confirmed high sensitivity of the proposed method. Thus, it is possible to carry out effective relative studies of the compared processes according to the AE parameters. The acoustic emission data show that instrumental and methodological errors of the AE method in general can be significant in case of the counter conditions, and this fact can be a benchmark for future research.

Keywords: acoustic emission, chemical reactions in liquid, hydrogen peroxide, metrological evaluation, total count of acoustic signals, systematic and random errors.

Введение. Сравнительно недавно зарегистрировано и описано явление акустической эмиссии (АЭ) для ряда физико-химических и химических процессов в жидкости [1–3]. Опубликована также теоретическая проработка достоверности регистрации явления АЭ в жидкости [4–6]. Таким образом, показана возможность и перспективность использования данного явления для исследования разнообразных физико-химических процессов, в том числе связанных с образованием газовой фазы в жидкости. Выделение растворенных газов в жидкости, химический распад системы с образованием газовой фазы приводят к индуцированию акустических сигналов в ультразвуковом диапазоне частот.

Образование пузырька выделяемого газа (в данном случае — кислорода) проходит различные стадии, что вызывает волны напряжения в локальном объеме жидкости. В силу повторяемости данного явления, образующиеся аку-

* Работа выполнена в рамках инициативной НИР.
** E-mail: v.gaponov6591@yandex.ru, kuznetsovdm@mail.ru, Zaharshuk@mail.ru
*** The research is done within the frame of the independent R&D.

стические сигналы имеют достаточную энергию, превышающую порог восприятия акустического тракта ультразвуковых пьезодатчиков, что позволяет надежно контролировать процесс [7].

В то же время остается открытым вопрос о сходимости и воспроизводимости предлагаемого метода при разложении пероксида водорода. Безусловно, данное обстоятельство представляет интерес с точки зрения возможности использования метода АЭ (физического) для количественного химического анализа. В данном случае решающим фактором служит метрологическая оценка рассматриваемого метода.

Количественный химический анализ, целью которого является измерение концентрации различных веществ в объектах, представляет собой отдельную область метрологии [8]. Прежде всего следует отметить, что конечной стадией количественного химического анализа практически всегда является прямое измерение какой-либо не химической, а физической величины: массы в гравиметрическом методе, оптических величин в спектральных методах или электромагнитных величин. Однако это измерение обычно не является определяющим с точки зрения общей погрешности результата анализа. В наибольшей степени общая погрешность зависит от стадии перевода полученных значений физических величин в требуемую химическую величину (концентрацию, количество молей). С учетом этого обстоятельства результат количественного химического анализа рассчитывают с использованием эмпирически определяемой градуировочной зависимости, связывающей аналитический сигнал (результат измерения той или иной физической величины) с концентрацией или количеством вещества. Следовательно, количественный химический анализ на самом деле представляет собой косвенное измерение. Аналогичная процедура является обязательной и для метода АЭ, если он используется при количественном химическом анализе в процессе разложения пероксида водорода.

Таким образом, метрологическая оценка метода АЭ применительно к определению химических величин (концентрации и количества вещества) состоит из двух независимых этапов работ.

1. Определение (с последующим устранением) основных причин возникновения систематических и случайных погрешностей измерений сигналов акустической эмиссии, сопровождающих процесс разложения пероксида водорода. Этот этап является основным, поскольку без определения и устранения погрешностей измерений сигналов акустической эмиссии второй этап может стать бессмысленным. Чаще всего достаточно проводить относительные измерения параметров АЭ процесса. При этом во втором этапе нет необходимости.

2. Получение градуировочной зависимости, связывающей аналитический сигнал (параметр АЭ) с концентрацией, изменением концентрации или количеством вещества, а также метрологическая оценка такой зависимости.

Итак, целью настоящей работы является исследование первого этапа метрологической оценки метода АО — изучение метрологических аспектов данного метода при измерении сигналов акустической эмиссии применительно к мониторингу скорости разложения пероксида водорода.

Основная часть. Очевидно, что выбор измеряемого параметра АЭ определяет метрологические свойства метода в целом. Следует отметить, что информативный параметр АЭ-контроля определяется его целью. В первую очередь учитывается связь параметра АЭ и параметров процесса сольватации. При этом необходимо выбирать измеряемую величину, дающую максимум информации, удобную для выделения и обработки, устойчивую по отношению к возмущающим факторам. Под устойчивостью параметра сигнала АЭ следует понимать его способность сохранять статистическое распределение измеряемой величины неизменным или изменяющимся в допустимых пределах при определенных изменениях условий, влияющих на измерения. Таким образом, наиболее целесообразно в данном случае применять статистические закономерности распределения во временной области параметров АЭ: энергия, амплитуда сигналов, активность, суммарный счет импульсов.

Методика и метрология регистрации сигналов АЭ, сопровождающих физико-химические процессы в жидкости, ранее рассмотрена только применительно к процессам сольватации твердых веществ [9–11]. При этом особое внимание в данных работах уделяется феноменологии процесса и динамике изменения при сольватации различных параметров АЭ.

Ранее были рассмотрены основные причины возникновения погрешностей при проведении акустико-эмиссионных измерений [10]. Погрешность может зависеть от условий проведения измерений, методики (методическая систематическая погрешность), применяемых технических средств (инструментальная систематическая погрешность). К последним можно отнести, в частности, непостоянные характеристики пьезодатчика, переменные характеристики веществ. При использовании акустико-эмиссионных комплексов погрешности могут быть связаны с программной обработкой акустического сигнала. Кроме того, важный фактор возникновения инструментальной систематической погрешности — акустические характеристики материала емкости. Также появляется задача обеспечения стабильного акустического контакта «емкость — пьезодатчик». При этом имеют значение такие параметры, как форма емкости, месторасположение зоны катализа в емкости, обеспечение неизменных температурных условий и т. д.

Кроме систематической погрешности следует иметь в виду возможные грубые погрешности измерений (промахи). Их наличие искажает x_i (значение активности АЭ в момент времени t_i), σ (разброс значений активности АЭ), а также доверительный интервал. Очевидно, что совершенно необходимо исключить такие промахи. С этой це-

лью был произведен расчет по критериям Романовского и 3σ. Доверительная вероятность — 0,95. Очищенные от грубых промахов экспериментальные данные по активности АЭ представлены на рис. 1.

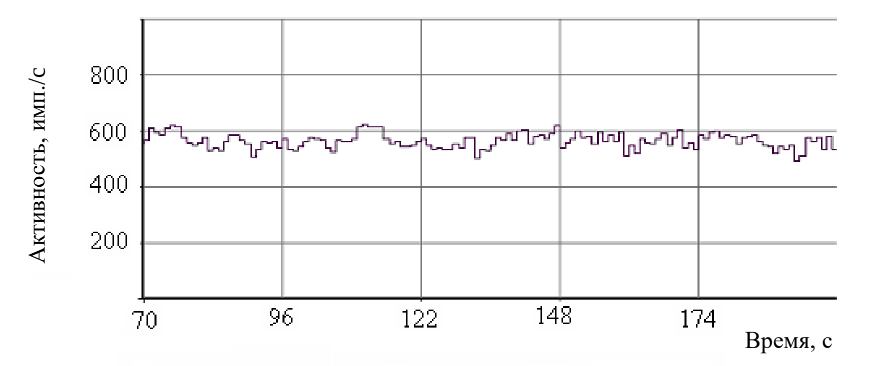


Рис. 1. Изменение активности АЭ при разложении пероксида водорода

Следует заметить, что исключение случайных погрешностей при измерении сигналов АЭ невозможно в принципе, в том числе и при измерении процессов, имеющих место в жидкой среде. Для снижения их влияния и получения более достоверных результатов измерения проводятся многократно, результаты наблюдений обрабатываются, и за опорное значение принимается общее среднее значение (математическое ожидание). Для расчета опорного значения используется уравнение изменения значений активности АЭ в зависимости от времени. Получение этого уравнения представляет собой самостоятельную задачу, решаемую в несколько этапов. На первом этапе очищенные от грубых промахов параметры активности АЭ формируют кривую суммарного счета импульсов АЭ. В работах [5, 6] указывается, что процесс разложения пероксида водорода сопровождается импульсами АЭ, и кривая изменения суммарного счета импульсов АЭ может быть описана уравнением общего вида.

Скорость разложения пероксида водорода в каждый момент времени прямо пропорциональна его неразложившемуся количеству. Скорость разложения пероксида водорода измеряется его количеством, распавшимся в единицу времени. За малый промежуток времени Δt, истекший с некоторого момента времени t, количество разложившейся перекиси водорода равно $km\Delta t$, где m — масса неразложившейся перекиси водорода в данный момент, k — коэффициент пропорциональности. Это же количество, взятое с отрицательным знаком (масса убывает), равно изменению массы за время Δt:

$$\Delta m = -km\Delta t \tag{1}$$

Обе части равенства (1) делим на Δt и переходим к пределу при $\Delta t \to 0$.

Тогда:

$$Lim\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{dm}{dt} = -km\,. \tag{2}$$

Таким образом, равенство (2) представляет дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными. Разделим переменные, после чего выполним интегрирование и получим:

$$t = t_0 e^{-kt} \tag{3}$$

Коэффициент k можно определить из известных данных [11]: за промежуток времени, равный одному часу, при применении катализатора диоксида марганца из 3 % раствора разлагается 70 % пероксида водорода. Таким образом, при t = 60 мин m = 0,7m_0. Искомая функция:

$$t = t_0 e^{-0.05945t} \tag{4}$$

Количество разложившегося пероксида водорода в процентном выражении, соответственно, будет выражаться функцией:

$$M = (t_0 - t)/t_0 100\% \tag{5}$$

или

$$M = t_0(1 - e^{-0,005945t})/t_0 100\%$$

Динамика процесса разложения пероксида водорода после добавления катализатора представлена на рис. 2.

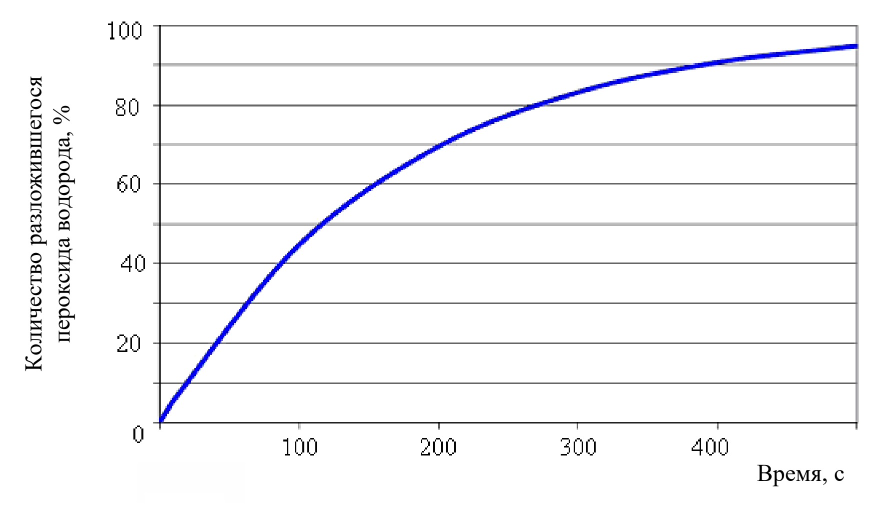


Рис. 2. Расчетная кривая изменения количества оставшегося в растворе пероксида водорода после добавления катализатора

Важным метрологическим параметром является чувствительность метода. Проведенные эксперименты подтвердили факт высокой чувствительности предложенного способа. При разложении пероксида водорода с добавлением в качестве катализатора серебра (10 мг на 400 мл 3-процентного раствора пероксида водорода) процесс выделения газообразного кислорода наблюдается в течение 48 часов. Выявление изменений в процессе на протяжении всего 30 минут в этом случае представляет собой сложную задачу (рис. 3).

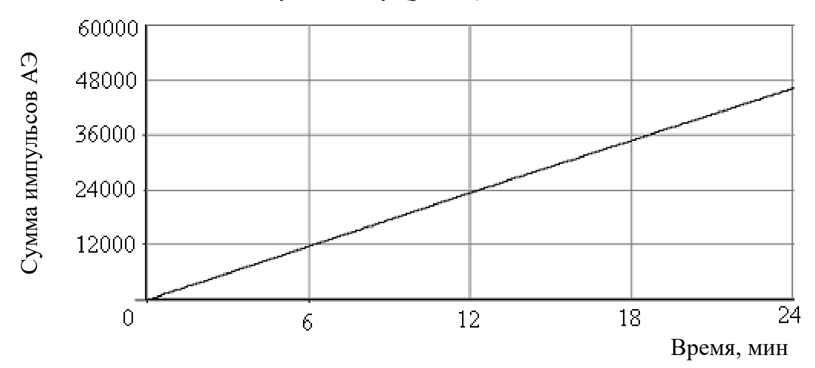


Рис. 3. Изменение суммы импульсов АЭ в начальной стадии процесса

Однако даже в случае видимой линейности изменения количества сигналов детальные исследования все равно выявляют экспоненциальную картину нарастания суммарного счета АЭ (табл 1).

Таблица 1

Изменение количества импульсов АЭ в начальной стадии процесса по 5-минутным интервалам

Время эксперимента, мин	Количество импульсов АЭ	
	Суммарное	За 5 минут наблюдения
5	9719	9719
10	19435	9716
15	29053	9618
20	38573	9520
25	48032	9459
30	57426	9394

Полученные данные могут быть представлены графически (рис. 4).

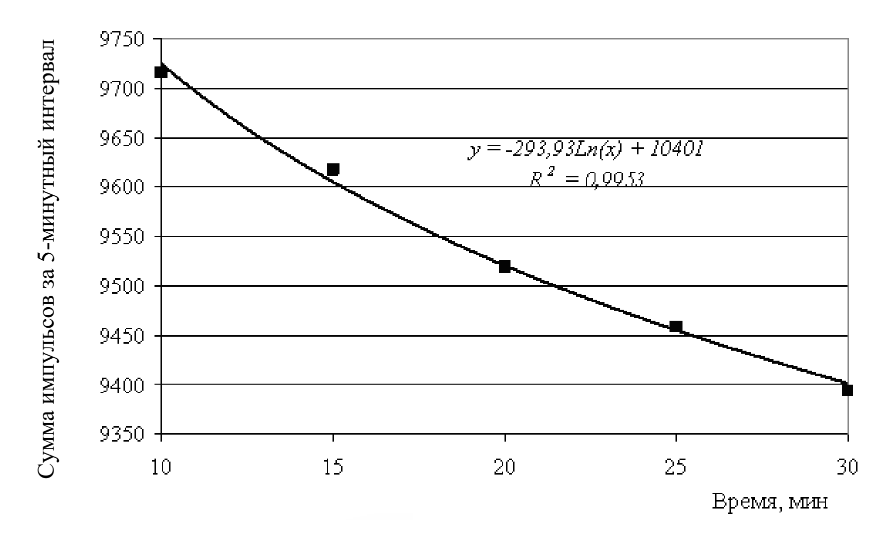


Рис. 4. Изменение количества импульсов АЭ

Рис. 4 иллюстрирует экспоненциальный характер уменьшения активности сигналов АЭ. Это, в свою очередь, означает постепенное уменьшение скорости разложения пероксида водорода за счет снижения его концентрации в растворе. Следовательно, чувствительность метода АЭ достаточно высока, поскольку метод достоверно отражает изменение концентрации на 1/48 × 1/12 = 1/576 измеряемой величины. Весь интервал измерения составляет 48 часов, или 576 5-минутных интервалов, а 5 минут — это 1/12 часа. Метод АЭ показывает, что за 5-минутный интервал достоверно наблюдается изменение суммы импульсов АЭ. В том случае, если начальную концентрацию принять за 100 %, относительная чувствительность метода АЭ окажется равной 100 % × 1/576 = 0,17 %.

Как указывалось выше, количество регистрируемых импульсов в целом соответствует количеству газовых пузырьков. Однако даже в случае неизменности количества регистрируемых сигналов метод АЭ позволяет идентифицировать практически каждый единичный акт движения газовых пузырьков. Так, в частности установлено, что варьируется длительность сигналов, их амплитуда, количество осцилляций и время нарастания (рис. 5).

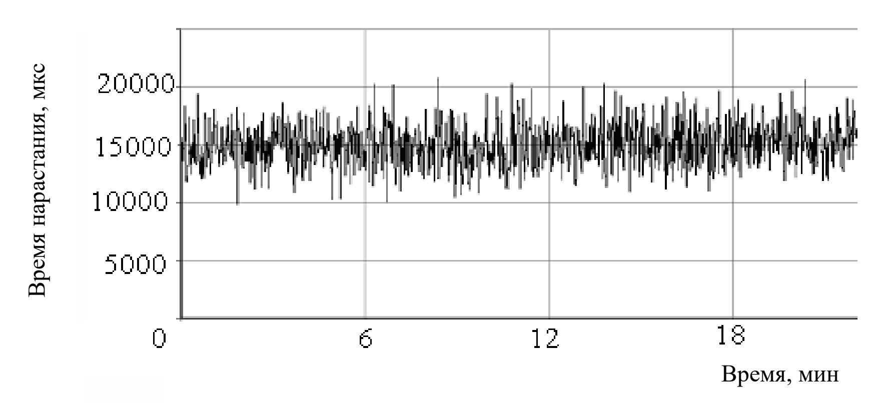


Рис. 5. Вариации времени нарастания сигналов АЭ

В то же время установлено, что наряду с высокой информативностью и чувствительностью метрологически важным обстоятельством предложенного метода могут стать недостаточные сходимость и воспроизводимость метода АЭ. Акустико-эмиссионное определение суммарного количества импульсов показывает, что при несоблюдении идентичности условий инструментальные и методические погрешности метода АЭ могут быть существенны — они достигают 10 %.

Выводы. Проведенное исследование показало возможность и перспективность использования метода АЭ для измерения сигналов акустической эмиссии применительно к мониторингу скорости разложения пероксида водорода, особенно при относительных исследованиях. Эксперименты подтвердили высокую чувствительность предложенного способа. Акустико-эмиссионные данные свидетельствуют, что возможности метода позволяют регистрировать изменения скорости разложения пероксида водорода на уровне 0,17 % от максимального значения концентраций. В то же время установлено, что погрешности могут достигать значительных величин, и данную проблему следует рассматривать как возможную задачу для дальнейших исследований.

Библиографический список

1. Builo, S. I. Acoustic_Emission Testing and Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid Media / S. I. Builo, D. M. Kuznetsov // Russian Journal of Nondestructive Testing. — 2010. — Vol. 46, № 9. — P. 684–689.

2. Kuznetsov, D. M. Correlation Evaluation of the Acoustic Emission's Method the Tool of Exo Solvation Kinetik's Research / D. M. Kuznetsov, S. I. Bujlo, J. A. Ibragimova // Chemical Technology. — 2011. — Vol. 6, iss. 2. — P. 112–113.

3. Acoustic-Emission Testing and Diagnostics of the Dissolution Kinetics of Crystalline Components / S. I. Builo [et al.] // Russian Journal of Nondestructive Testing. — 2012. — Vol. 48, № 10. — P. 53–56.

4. Builo, S. I. Acoustic Emission Testing of Capillary Liquid Flows in Porous Media / S. I. Builo, D. M. Kuznetsov, V. L. Gaponov // Russian Journal of Nondestructive Testing. — 2014. — Vol. 50, № 7. — P. 19–23.

5. Acoustic studies of the decomposition of hydrogen peroxide process / D. M. Kuznetsov [et al.] // Настоящи изследвания и развитие — 2014. — София : Бял ГРАД-БГ, 2014. — Т. 25. — С. 73–76.

6. Метрологические аспекты мониторинга экологических процессов по параметрам акустической эмиссии / Д. М. Кузнецов [и др.] // Kluczowe aspekty naukowej dzialalnosci — 2014 : materialy X miedzynarodowej naukowi-praktycznej konferencji. — Przemysl : Nauka i studia, 2014. — Vol. 19. — S. 44–50.

7. Builo, S. I. Acoustic Emission Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid and Solid Media / S. I. Builo, D. M. Kuznetsov, V. L. Gaponov // Advanced Materials. Studies and Applications / ed. I. A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Somnik Theerakulpisut. — New York : Nova Science Publishers, 2015. — 527 p.

8. Дворкин, В. И. Метрология обеспечения качества количественного химического анализа / В. И. Дворкин. — Москва : Химия, 2001. — 263 с.

9. О достоверности метода акустической эмиссии для оценки кинетики сольватации / В. Л. Гапонов [и др.] // Вестник развития науки и образования. — 2010. — № 5. — С. 42–51.

10. Кузнецов, Д. М. Метрология акустико-эмиссионных параметров сольватации / Д. М. Кузнецов, П. Н. Козаченко, В. В. Дубовсков // Фундаментальные исследования. — 2011. — № 8. — С. 646–651.

11. К вопросу метрологической оценки метода акустической эмиссии как инструмента контроля процесса импрегнирования пористых материалов / В. Л. Гапонов [и др.] // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. — 2012. — № 2 (63), вып. 2. — С. 11–17.

References

1. Builo, S.I., Kuznetsov, D.M. Acoustic_Emission Testing and Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid Media. Russian Journal of Nondestructive Testing, 2010, vol. 46, iss. 9, pp. 684–689.

2. Kuznetsov, D.M., Bujlo, S.I., Ibragimova, J.A. Correlation Evaluation of the Acoustic Emission's Method the Tool of Exo Solvation Kinetik's Research. Chemical Technology: An Indian Journal, 2011, vol. 6, iss. 2, pp. 112–113.

3. Builo, S.I., et al. Acoustic-emission testing and diagnostics of the dissolution kinetics of crystalline components. Russian Journal of Nondestructive Testing, 2012, vol. 48, iss. 10, pp. 53–56.

4. Builo, S. I., Kuznetsov, D. M., Gaponov, V. L. Acoustic Emission Testing of Capillary Liquid Flows in Porous Media. Russian Journal of Nondestructive Testing, 2014, vol. 50, iss. 7, pp. 19–23.

5. Kuznetsov, D.M., et al. Acoustic studies of the decomposition of hydrogen peroxide process. Nastoyashchi izsledvaniya i razvitie, 2014, Sofiya: Byal GRAD-BG, 2014, vol. 25, pp. 73–76.

6. Kuznetsov, D.M., et al. Metrologicheskie aspekty monitoringa ekologicheskikh protsessov po pa-rametram akusticheskoy emissii. [Metrological aspects of ecological processes monitoring by the acoustic emission parameters.] Kluczowe aspekty naukowej dzialalnosci — 2014: materialy X miedzynarodowej naukowi-praktycznej konferencji. [Key aspects of research – 2014: Proc. X Int. Sci.-Pract. Conf.] Przemysl: Nauka i studia, 2014, vol. 19, pp. 44–50 (in Russian).

7. Builo, S.I., Kuznetsov, D.M., Gaponov, V.L.; Parinov, I.A., Shun-Hsyung Chang, Somnik Theerakulpisut, eds. Acoustic Emission Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid and Solid Media. Advanced Materials – Studies and Applications. New York: Nova Science Publishers, 2015, 527 p.

8. Dvorkin, V.I. Metrologiya obespecheniya kachestva kolichestvennogo khimicheskogo analiza. [QC metrology of quantitative chemical analysis.] Moscow: Khimiya, 2001, 263 p. (in Russian).

9. Gaponov, V.L., et al. O dostovernosti metoda akusticheskoy emissii dlya otsenki kinetiki sol'vatatsii. [On reliability of the acoustic emission method to assess solvation kinetics.] Bulletin of Science and Education Development, 2010, no. 5, pp. 42–51 (in Russian).

10. Kuznetsov, D.M., Kozachenko, P.N., Dubovskov, V.V. Metrologiya akustiko-emissionnykh parametrov sol'vatatsii. [Acoustic emission parameters of solvation metrology.] Fundamental'nye issledovaniya, 2011, no. 8, pp. 646–651 (in Russian).

11. Gaponov, V.L., et al. K voprosu metrologicheskoy otsenki metoda akusticheskoy emissii kak instrumenta kontrolya protsessa impregnirovaniya poristykh materialov. [On metrological evaluation of acoustic emission method as tool of porous materials impregnation control.] Vestnik of DSTU, 2012, no. 2 (63), iss. 2, pp. 11–17 (in Russian).

Поступила в редакцию 01.09.2015
Сдана в редакцию 01.09.2015
Запланирована в номер 22.01.2016